

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

锂离子电池三维多孔 Cu_6Sn_5 合金负极材料的制备及其性能

樊小勇¹ 庄全超¹ 江宏宏¹ 黄 令¹ 董全峰^{1,2} 孙世刚^{1,*}

(¹厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

²厦门大学宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 以三维多孔泡沫铜为基底, 通过直接电沉积的方法制备锂离子电池 Cu_6Sn_5 合金负极材料. 发现合金表面大量的微孔和“小岛”不仅增大电极的表面积, 而且显著缓解充放电过程中的体积变化. 测得三维多孔 Cu_6Sn_5 合金的初始放电(嵌锂)容量为 $620 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充电(脱锂)容量为 $560 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率达到 90.3%, 具有较好的循环性能. 扫描电子显微镜(SEM)结果显示, 在泡沫铜基底上制备的 Cu_6Sn_5 合金电极具有比通常的铜片基底更好的结构稳定性, 经过 50 周充放电循环后无明显的脱落现象.

关键词: 泡沫铜; 电镀; Cu_6Sn_5 ; 三维多孔结构

中图分类号: O643

Three-dimensional Porous Cu_6Sn_5 Alloy Anodes for Lithium-ion Batteries

FAN Xiao-Yong¹ ZHUANG Quan-Chao¹ JIANG Hong-Hong¹
HUANG Ling¹ DONG Quan-Feng^{1,2} SUN Shi-Gang^{1,*}

(¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China; ²Powerlong Battery Research Institute, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Three-dimensional porous Cu_6Sn_5 alloy electrodes were prepared by electroplating using copper foam as current collector. The micro-holes and small islands on surface of the Cu_6Sn_5 alloy increased largely the surface area of the electrode, and improved significantly the ability of the electrode in buffering the volume change in process of charge/discharge when the Cu_6Sn_5 alloy was employed as anode in a lithium-ion battery. Galvanostatic charging/discharging results demonstrated that the initial discharge (lithiation) and charge (delithiation) specific capacities of the Cu_6Sn_5 alloy electrode were $620 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and $560 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. It demonstrated that the Cu_6Sn_5 alloy electrode exhibited a large initial coulomb efficiency (90.3%) and good capacity retention. SEM (scanning electron microscope) results illustrated that the Cu_6Sn_5 alloy deposited on copper foam substrate was more stable than that on a conventional copper substrate, and displayed no obvious exfoliation after 50 charge/discharge cycles.

Key Words: Copper foam; Electroplating; Cu_6Sn_5 ; Three-dimensional porous structure

随着便携式设备和电动汽车对电池性能要求的不断提高, 开发大容量、长寿命的电池越来越迫切. 其中, 开发新型电池材料是提高电池性能的关键. 锡作为锂离子电池(LIBs)负极材料具有高的质量比容量($993 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和体积比容量($7237 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$)而受到

广泛关注, 但其主要问题是锡与锂合金化过程中体积膨胀率很大, 导致充放电循环性能差. 锡的合金作为锂离子电池负极材料在一定程度上可以缓解锡与锂合金化过程中的体积膨胀, 达到提高材料循环性能的目的. 目前广泛研究的合金主要有 $\text{Sn-Cu}^{[1-7]}$ 、 Sn-

Received: January 24, 2007; Revised: March 23, 2007; Published on Web: May 8, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

* Corresponding author. Email: sgsun@xmu.edu.cn.

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2002CB211804)资助

Zn^[8,9]、Sn-Sb^[10,11]、Sn-Ni^[12]、Sn-Co^[13,14]等。Sn-Cu合金价格便宜同时具有环境友好等特点,而被认为是最有发展前途的合金材料。Sn-Cu合金的合成方法有固相法、化学还原法和电沉积法等。其中电沉积法具有工艺简单、易规模化等优点而逐渐被运用到电池材料的合成中。普通电沉积法均以铜片或铜箔为基底,所制备的电极材料比表面积小,充放电中的电化学极化大,导致容量和循环性能都不理想。采用三维多孔金属作为电极材料的集流体可以大大提高材料和电解液的接触面积,减小极化,达到提高材料电化学性能的目的。三维多孔泡沫镍在镍氢电池中运用较为广泛^[15-17]。最近Yu等^[18]首次报道了以泡沫镍为基底制备CoO-Li₂O作为锂离子电池负极材料,研究发现以泡沫镍为基底可以显著提高电池的性能。本文采用较泡沫镍更为便宜且导电性能更好的泡沫铜为基底,以电沉积方法制备Cu₆Sn₅合金电极,考察了电极的初始充、放电容量和库仑效率及循环性能。

1 实验

1.1 电极的制备

铜片和泡沫铜首先用丙酮擦洗除去表面油污,再用稀盐酸浸泡片刻除去表面少量氧化物,然后用去离子水冲洗干净。Sn-Cu合金的电镀工艺参数为,20 g·L⁻¹ SnCl₂·2H₂O, 4.0 g·L⁻¹ CuSO₄·5H₂O, 180 g·L⁻¹ K₂P₂O₇, 1 g·L⁻¹ 添加剂 a, 1 g·L⁻¹ 添加剂 b, 0.1 g·L⁻¹ 添加剂 c, 常温, 电流密度为0.5 A·dm⁻², 电镀时间为5 min, 其中添加剂a、b、c^[19]的加入可以将Sn和Cu的沉积电位拉近,且可以起到稳定液的作用。

1.2 电极结构与性能表征

XRD分析在Xpert PRO X射线衍射仪上完成,以Cu靶K_α线为辐射源(λ=0.15418 nm),管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围20°-90°,步长0.016°,每步时间15 s。样品表面形貌的SEM观察在LEO 1530型扫描电子显微镜上进行。

以锂片为负极,Cu₆Sn₅合金镀层为正极,碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)(1:1:1,体积比)三元电解液,其中含有1 mol·L⁻¹ LiPF₆, Celgard 2400隔膜,在充满氩气的手套箱中组装成2025型扣式电池,在0.02-1.0 V(vs Li/Li⁺)电位下,以50 mA·g⁻¹的充放电倍率进行充放电测试(新威BTS高性能电池测试仪)。循环伏安和电化学阻抗实验在PARSTAT 2263恒电位仪(PRINCETON, Co.)上进行。循环伏安实验中,电位扫描速率为0.1 mV·s⁻¹;

将电极极化到不同电位下测试电化学阻抗谱(EIS),频率范围和电压振幅分别为10⁵-10⁻² Hz和5 mV,测试前每个电位下分别停留1 h。

2 结果与讨论

2.1 Cu₆Sn₅合金电极的XRD表征

图1给出铜片和泡沫铜基底上Sn-Cu合金镀层的XRD图。由XRD衍射峰可以看出,两种基底上电镀获得的合金均主要由单斜晶系的Cu₆Sn₅合金组成,空间群为C2/c,其中Cu原子分别占据4a、4e和8f位置,Sn原子占据4e和8f位置^[20]。

2.2 Cu₆Sn₅合金电极的电化学性能

铜片和泡沫铜基底上制备的Cu₆Sn₅合金电极的充放电曲线和循环性能曲线分别示于图2和图3中。从图2观察到两种电极的首次放电曲线均在0.4 V和0.1 V附近出现两个Cu₆Sn₅合金的特征放电平台,同时也可以看出泡沫铜上Cu₆Sn₅电极在0.1 V处的电压平台明显较铜片上Cu₆Sn₅电极的更长,这主要是归因于泡沫铜基底上的Cu₆Sn₅合金的表面积比铜片上Cu₆Sn₅合金更大,从而减小了电化学极化。其中,0.4 V电压平台主要对应Cu₆Sn₅嵌锂形成Li₂CuSn的过程;0.1 V电压平台则为Li₂CuSn进一步嵌锂得到Li_{4.4}Sn的过程^[4]。充电过程中Li_{4.4}Sn首先转变为Li₂CuSn,然后Li₂CuSn进一步脱锂得到Cu₆Sn₅合金,在此过程中少量锂锡合金不能转变为Cu₆Sn₅,导致不可逆容量的产生。由图2还可以看出,随着循环次数增多(当电极循环20周后),两种Cu₆Sn₅合金电极的低电位平台均开始消失,并且容量逐渐衰减。说明Sn-Cu合金经过多次充放电循环后,脱锂过程中锂锡合金不能完全转变为Cu₆Sn₅合金,电

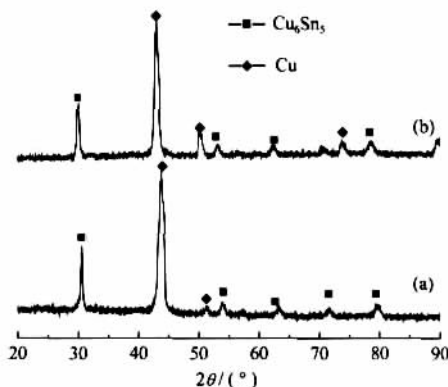


图1 铜片(a)和泡沫铜(b)基底上Cu₆Sn₅合金电极的XRD图

Fig.1 XRD patterns of Cu₆Sn₅ alloy on sheet copper (a) and on copper foam (b)

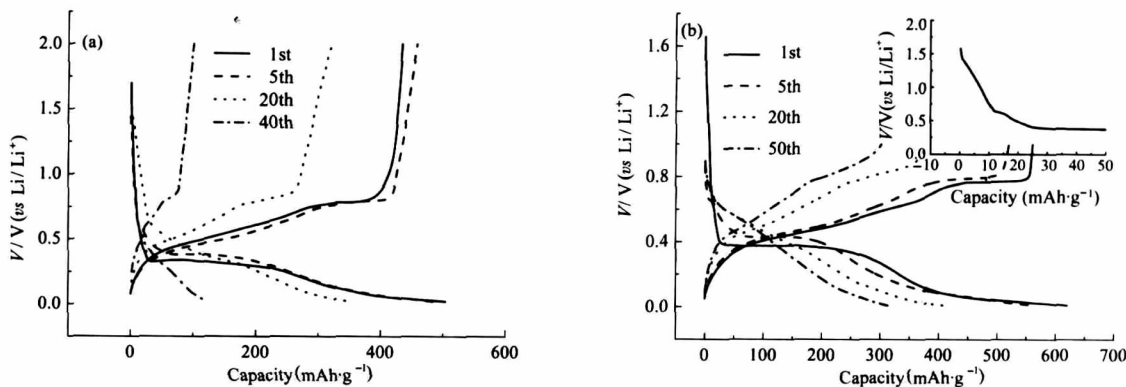


图2 铜片(a)和泡沫铜(b)基底上 Sn-Cu 合金电极的充放电曲线

Fig.2 Charge and discharge profiles of Sn-Cu alloy electrodes on sheet copper (a) and copper foam (b)

极逐渐转变为纯锡相的充放电特征. 同时从图中也可以看出, 以铜片为基底的 Cu_6Sn_5 合金电极容量衰减明显快于以泡沫铜为基底的 Cu_6Sn_5 合金电极.

图3给出两种基底上 Cu_6Sn_5 合金电极的循环性能曲线. 铜片上 Cu_6Sn_5 合金电极首次充电(脱锂)容量和库仑效率分别为 $434 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 86.1%, 经过12周循环后容量开始迅速下降, 同时库仑效率也降低. 电极首次充电(脱锂)容量和库仑效率分别为 $560 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 90.3%. 电极前5周循环容量很高($25 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充放电倍率下进行), 5周后容量迅速降低($50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充放电倍率下进行). 这是由于前5周循环电流密度较小, 电极的电化学极化相对较小, 所以容量较高. 同时, 由图还可以看出, 泡沫铜基底上 Cu_6Sn_5 合金电极经过50周循环后容量仍然保持 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 库仑效率保持在95%以上, 具有比铜片基底上更好的循环性能.

图4为泡沫铜上沉积的 Cu_6Sn_5 合金电极在 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下获得的循环伏安曲线. 首次嵌

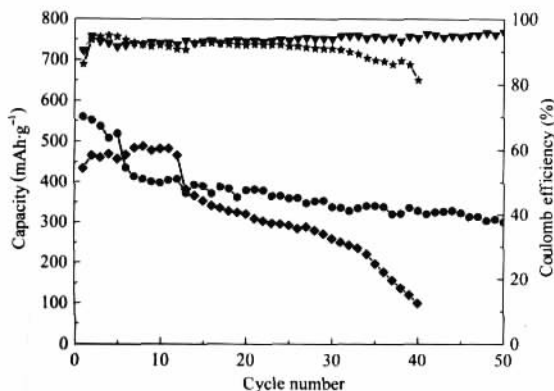


图3 Sn-Cu 合金电极的循环性能曲线

Fig.3 Cycleability of Sn-Cu alloy electrodes charge capacity on copper foam (●) and sheet copper (◆), coulomb efficiency on copper foam (▼) and sheet copper (★)

锂过程中, 电极只在接近 0 V 时出现一个明显的嵌锂峰, 第二周开始逐渐分裂成两个峰(一个在 0.25 V 附近, 另一个在 0 V 附近). 同样, 在脱锂的过程中也出现相似的结果, 即首次脱锂出现一个较明显的脱锂峰, 在随后的循环中逐渐演变为两个脱锂峰(一个出现在 0.58 V 附近, 另外一个出现在 0.85 V 附近). 造成这种现象的主要原因是首次嵌锂过程中由于镀层较为致密, 电化学极化较大, 导致嵌锂电位负移和脱锂电位正移, 经过一周循环后, 电极极化减小, 逐渐转变为正常的 Cu_6Sn_5 合金的嵌脱锂电位峰^[4]. 同时, 由曲线也可以看到, 电极在 0.6 V 附近也出现一个小的嵌锂峰, 这主要是由于电极中可能存在少量的纯锡成分(由于量少, 在 XRD 曲线中不能分辨出来)所致. 从局部放大图可以观察到, 从第二周循环开始, 在 1.6 V 附近开始出现一个还原峰, 且第二周最大, 第二周过后逐渐减小, 直到消失. 造成这种情况

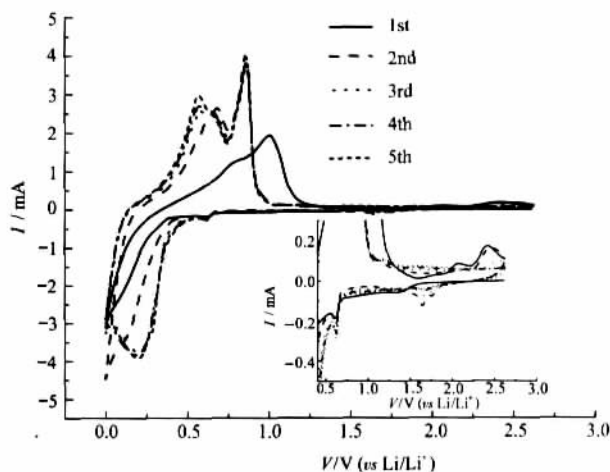


图4 Sn-Cu 合金电极的循环伏安曲线

Fig.4 CV curves of Cu_6Sn_5 at a scan rate of $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

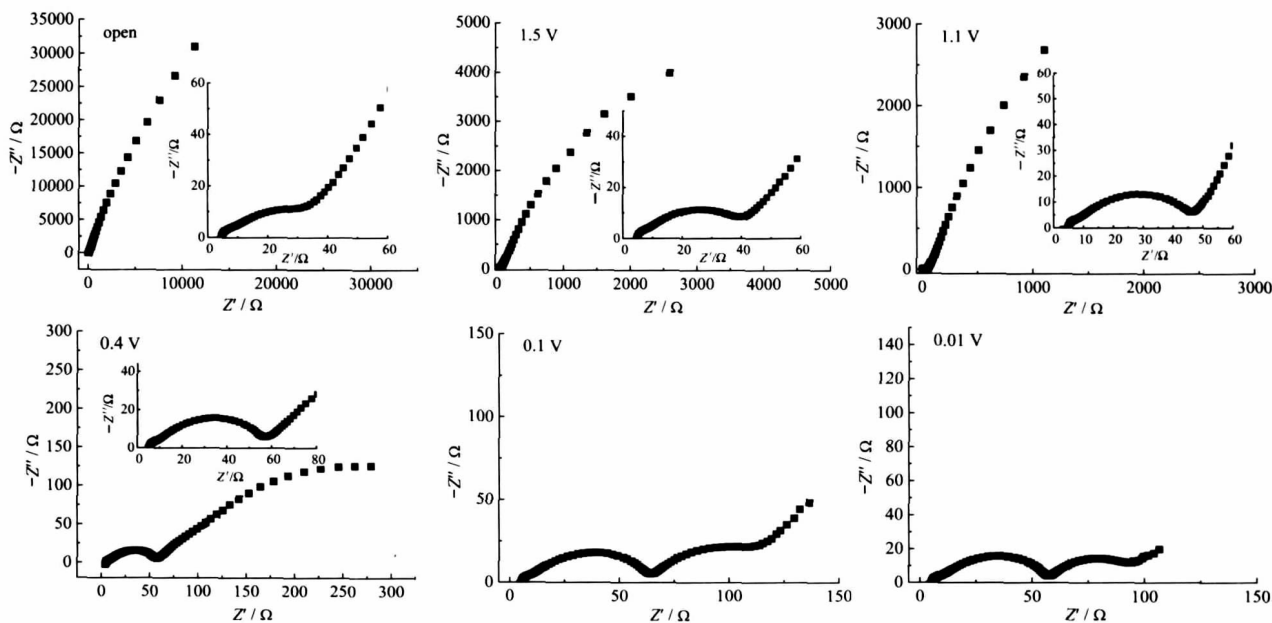


图5 Cu_6Sn_5 合金在不同电位下的阻抗图

Fig.5 Impedance spectra of Cu_6Sn_5 at different potentials

的可能原因是: 电镀得到的合金电极表面积很小, 所以第一周循环时电解液分解量很小, 在曲线中未能分辨出来, 但是经过一周循环后, 由于合金体积膨胀导致表面积增大, 电极与电解液的接触面积增大, 所以第二周开始在 1.6 V 附近出现了还原峰; 当电解液分解形成的固体电解质相界面(SEI)膜覆盖于电极表面, 逐渐阻止了电解液的进一步分解, 所以还原电流峰逐渐减小直到消失^[21]. 图中 2.0 V 以上的氧化电流峰可能是泡沫铜基底带来的杂质峰.

图 5 显示 Cu_6Sn_5 合金电极在不同极化电位下的阻抗图. 开路电位下的阻抗图主要由高频半圆和一条斜线组成, 其中高频半圆主要代表接触阻抗^[22]. 当电极电位极化到 1.5 V 时, 低频斜线逐渐演变为圆弧, 归结为电解液开始在电极表面还原分解, 当电极进一步极化到 1.1 V 时, 表面 SEI 膜增厚导致高频半圆略有增大. 当电极电位极化到 0.4 V 时, 低频

圆弧演变为一个半圆, 可解释为锂离子大量嵌入到合金电极中, 开始出现代表电荷传递阻抗的低频半圆. 随着进一步降低电极电位, 低频半圆的半径也随之减小(代表电荷传递阻抗减小), 这是由于锂离子进一步嵌入所致.

2.3 Sn-Cu 合金表面形貌表征

铜片上 Cu_6Sn_5 合金电极充放电前后的 SEM 图如图 6 所示. 可以看出, 铜片上电镀获得的 Cu_6Sn_5 合金具有光滑的表面(图 6a, 6b), 经过 40 周充放电循环后表面出现了严重的龟裂(图 6c, 6d), 这是导致电极材料容量衰减的一个重要原因.

图 7 为泡沫铜上锡铜合金镀层的表面形貌. 泡沫铜具有三维宏孔的网状结构, 其中组成网状结构的基质上还存在大量的微孔(如图 7a), 这些微孔可以增大基底的表面积, 同时也使得 Cu_6Sn_5 合金镀层能够更加牢固地沉积在泡沫铜上. 图 7b 是泡沫铜上沉

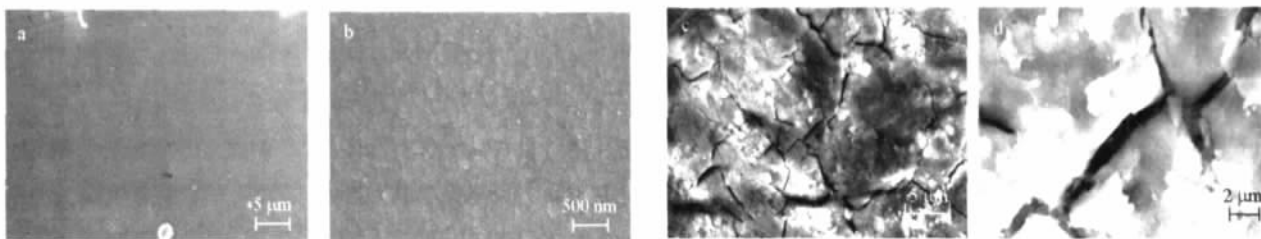


图6 Cu_6Sn_5 合金电极充放电前后的 SEM 图

Fig.6 SEM images of fresh Cu_6Sn_5 alloy electrode (a, b) and after 40 cycles of charge/discharge of the electrode (c, d)

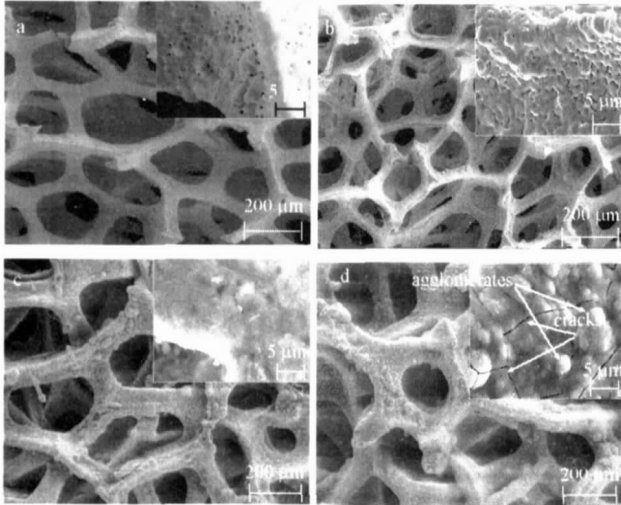


图7 Cu_6Sn_5 合金电极的 SEM 图

Fig.7 SEM images of copper foam (a), Cu_6Sn_5 alloy electrode (b), first lithiation (c), and after 50 cycles of charge/discharge (d) of the electrode

积了 Cu_6Sn_5 合金后的表面形貌图。由局部放大图可以看出, Cu_6Sn_5 合金沉积在泡沫铜表面基本延续了泡沫铜的表面形貌(具有微孔结构), 同时出现了一个突起的“岛”状物, 这有利于缓解充放电过程中的体积变化^[23]。图 7c 给出 Cu_6Sn_5 合金电极首次放电(嵌锂)完毕的 SEM 图, 显示电极表面覆盖了一层较厚的 SEI 膜, 同时出现了微小的裂痕。当电极充放电 50 周后(如图 7d), 电极表面出现了较明显的裂痕和聚集现象, 但是并未出现明显的活性材料脱落现象, 显然是由于在泡沫铜基底表面的微孔结构提高了材料与基底的结合力。同时, 本文制备的 Cu_6Sn_5 合金以无数“小岛”的形式存在, 这样可以大大地减小体积膨胀带来的影响。另外, 泡沫铜具有一定的延展性, 可以减小合金与基底的应力。以上各种原因均可使 Cu_6Sn_5 合金电极循环性能得到提高。

3 结论

本文以泡沫铜为基底, 通过电镀的方法直接制备主要成分为 Cu_6Sn_5 合金负极材料。由于泡沫铜具有大量的微孔和“小岛”, 将其作为锂离子电池负极时具有比通常的铜片为基底制备的 Cu_6Sn_5 合金负极材料更大的比容量, 更好的循环性能和更高的首次库仑效率。

References

- Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackray, M. M. *J. Power Sources*, 1999, 81- 82: 383
- Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackray, M. M. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2(7): 307
- Thackray, M. M.; Vaughey, J. T.; Johnson, C. S.; Kropf, A. J.; Benedek, R.; Fransson, L. M. L.; Edstrom, K. J. *Power Sources*, 2003, 113: 123
- Larcher, D.; Beaulieu, L. Y.; Macneil, D. D.; Dahn, J. R. J. *Electrochem. Soc.*, 2000, 147(5): 1658
- Beattie, S. D.; Dahn, J. R. J. *Electrochem. Soc.*, 2003, 150(7): A894
- Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Fujitani, S.; Kamino, M.; Yonezu, I. *J. Power Sources*, 2002, 107: 48
- Pu, W. H.; He, X. M.; Ren, J. G.; Wan, C. R.; Jiang, C. G. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 4140
- Wang, L. B.; Kitamura, S.; Sonoda, T.; Obata, K.; Tanase, S.; Sakai, T. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(10): A1346
- Wang, L. B.; Kitamura, S.; Obata, K. *J. Power Sources*, 2005, 141(2): 286
- Shi, L. H.; Li, H.; Wang, Z. X.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 1502
- Li, H.; Shi, L. H.; Lu, W.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(8): A915
- Mukai, H.; Momma, T.; Mohamedi, M. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(3): A560
- Tamura, N.; Kato, Y.; Mikami, A.; Kamino, M.; Matsuta, S.; Fujitani, S. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(8): A1626
- Zhang, J. J.; Xia, Y. Y. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(8): A1466
- Campbell, R.; Bakker, M. G.; Treiner, C.; Chevalier, J. *Porous Materials*, 2004, 11: 63
- Metzger, W.; Westfall, R.; Hermann, A.; Lyman, P. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, 23(11): 1025
- Okuno, K.; Katoh, M.; Harada, K.; Park, J. J.; Yao, M.; Iwaki, T.; Tanase, S.; Sakai, T. *SEI Technical Review*, 2006, 62: 29
- Yu, Y.; Chen, C. H.; Shui, J. L.; Xie, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 7085
- Sun, S. G.; Fan, X. Y.; Huang, L. Non-cyanide electroplating method for fabrication of CuSn alloys served as anode materials in lithium ion batteries. Chinese Patent, 20610111315.9. 2006 [孙世刚, 樊小勇, 黄令. 锂离子电池锡铜合金负极材料的非氰化物电镀制备方法. 中国专利, 200610111315.9. 2006]
- Sharma, S.; Fransson, L.; Sjöstedt, E.; Nordstrom, L.; Johansson, B.; Edstrom, K. J. *Electrochem. Soc.*, 2003, 150(3): A330
- Bettie, S. D.; Hatchard, T.; Bonakdarpour, A.; Hewitt, K. C.; Dahn, J. R. J. *Electrochem. Soc.*, 2003, 150(6): A701
- Holzappel, M.; Martinent, A.; Alloin, F.; Gorrec, B. L.; Yazami, R.; Montella, C. J. *Electroanal. Chem.*, 2003, 546: 41
- Tammua, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Kamino, M.; Fujitani, S. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(6): A679